

**THIS PAGE IS INSERTED BY OIPE SCANNING  
AND IS NOT PART OF THE OFFICIAL RECORD**

### **Best Available Images**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

**BLACK BORDERS** ✓

**TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT**

**BLURRY OR ILLEGIBLE TEXT**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLORED PHOTOS HAVE BEEN RENDERED INTO BLACK AND WHITE**

**VERY DARK BLACK AND WHITE PHOTOS**

**UNDECIPHERABLE GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE THE BEST AVAILABLE  
COPY. AS RESCANNING *WILL NOT*  
CORRECT IMAGES, PLEASE DO NOT  
REPORT THE IMAGES TO THE  
PROBLEM IMAGE BOX.**



DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008030778    \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1989-295890/ 198941  
XRAM Acc No: C89-130998  
XRPX Acc No: N89-225481

**Sealing agent for liq. crystal cell - comprises polyepoxy resin and amine system hardening agent**

Patent Assignee: TOSHIBA KK (TOKE )  
Number of Countries: 001    Number of Patents: 001  
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1217320	A	19890830	JP 8842517	A	19880225	198941 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8842517 A 19880225

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 1217320	A		17		

Abstract (Basic): JP 1217320 A

A sealing agent for a liq. crystal cell consists mainly of an epoxy resin and amine system hardening agent. The amine system hardening agent is combined so that the mole no. of amino gps. in the hardening agent becomes larger than the mole no. of epoxy gp. in the epoxy resin.

The epoxy resin is e.g. a bisphenol A-type epoxy resin, a bisphenol F-type epoxy resin, a cresol-novolak-type epoxy resin, a polyglycol-type epoxy resin or an alicyclic-type epoxy resin. The amine system hardening agent is pref. an aromatic amine eg m-phenylenediamine, 4,4-methylenedianiline, diaminodiphenylsulphone, m-xylenediamine, p-xylenediamine, etc. The molar ratio of amino gp/epoxy gps. is pref. 1.2-1.8.

USE/ADVANTAGE - Useful for forming liq. crystal cells. Staining of the circumferential part of the seal may be prevented by the use of the sealing agent. A liq. crystal cell of high reliability and quality which has a prescribed cell gap and does not cause an increase in leak current or threshold potential under a heat-resisting and moisture-resisting environment or turbulence of alignment can be made by use of the sealing agent.

1/3

Title Terms: SEAL; AGENT; LIQUID; CRYSTAL; CELL; COMPRISE; POLYEPOXIDE; RESIN; AMINE; SYSTEM; HARDEN; AGENT

Derwent Class: A21; A89; L03; P81; U14

International Patent Class (Additional): C08G-059/50; C09K-003/10; G02F-001/13

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-A01E2; A08-D03; A12-L03B; L03-G05B

Manual Codes (EPI/S-X): U14-K01A4

Plasdoc Codes (KS): 0009 0034 0205 0211 0216 0224 0171 0231 0486 0487 1282  
3183 3184 1359 1373 3083 1601 1615 2002 2020 2198 2211 2218 2282 2294  
2295 2296 2298 2300 2301 2307 2493 3251 2600 2609 3252 3255 2686 3312

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 032 034 04- 074 08& 081 140 15- 157 163 199 20- 204 213 214 216  
220 221 222 226 229 231 240 273 277 303 308 310 331 336 339 340 341  
357 359 400 42- 44& 473 48- 51- 53& 532 533 535 54& 540 541 546 549  
57& 59& 597 600 609 649 688 720 721

Derwent Registry Numbers: 0737-U; 0850-U; 1264-U; 1694-U; 1699-U; 5110-U

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-217320

⑤Int. Cl.<sup>4</sup>G 02 F 1/133  
C 08 G 59/50  
C 09 K 3/10

識別記号

3 2 1  
N J A

庁内整理番号

7370-2H  
7602-4J

⑬公開 平成1年(1989)8月30日

L-6926-4H 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全17頁)

⑭発明の名称 液晶セル用シール剤及び液晶セルの製造方法

⑯特 願 昭63-42517

⑰出 願 昭63(1988)2月25日

⑱発 明 者 井 上 勝 之 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

⑱発 明 者 高 頭 孝 毅 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑱発 明 者 坂 本 正 典 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑱発 明 者 春 原 一 之 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑲出 願 人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑳代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

液晶セル用シール剤及び液晶セルの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1). エポキシ樹脂及びアミン系硬化剤を主成分とする液晶セル用シール剤において、前記アミン系硬化剤をそのアミノ基のモル数が前記エポキシ樹脂のエポキシ基のモル数より大となるように配合したことを特徴とする液晶セル用シール剤。

(2). 主剤と、異なる加熱条件で前記主剤を硬化させる第1、第2の硬化剤とを主成分とすることを特徴とする液晶セル用シール剤。

(3). 二枚の基板及びこれら基板間に設けられたシール部によって囲繞された空間内に液晶を充填した構造の液晶セルの製造において、

主剤及び異なる加熱条件で該主剤を硬化させる第1、第2の硬化剤を主成分とするシール剤を前記二枚の基板間に配する工程と、

前記第1の硬化剤により前記二枚の基板間に配されたシール剤を硬化せしめる工程と、

前記第2の硬化剤により前記部分硬化がなされたシール剤を完全に硬化せしめて前記二枚の基板間に所定厚さのシール部を形成する工程と、

前記二枚の基板及びこれら基板間に設けられたシール部によって囲繞された空間内に液晶を注入した後、封止する工程と、

を具備したことを特徴とする液晶セルの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は、液晶セル用シール剤及び液晶セルの製造方法に関する。

(従来技術)

一般に液晶セル(例えばカラー液晶セル)は、第1図に示す構造になっている。即ち、図中の1は下部ガラス基板である。この基板1の表面(内面)上には、薄膜トランジスタのゲート電極に接続された走査線及びドレイン電極もしくはソース電極に接続された信号線2及びドレイン電極もしくはソース電極に接続された画素電極3が形成さ

れている。また、前記薄膜トランジスタ及び画素電極 3 が形成された基板 1 の表面上には例えばポリイミドからなる下部配向膜（図示せず）が被覆されている。前記基板 1 には、上部ガラス基板 4 が所定の間隔をあけて配置されている。この下部ガラス基板 4 の下面（内面）には、ブラックマトリックス 5 で分離された複数のカラーフィルタ 6 が設けられている。このカラーフィルタ 6 を含む前記下部ガラス基板 4 の下面には、ITO 等からなる透明電極 7 が設けられ、かつ該透明電極 7 上には例えばポリイミドからなる上部配向膜（図示せず）が被覆されている。そして、前記各基板 1、4 の配向膜間には枠状のシール部 8 が設けられ、かつこれら配向膜及びシール部 8 で囲繞された空間内には液晶 9 が収容されている。なお、前記下部ガラス基板 1 及び上部ガラス基板 4 の上面には夫々偏光膜 10a、10b が設けられている。

ところで、上述した液晶セルは次のような方法により製造されている。まず、下部ガラス基板 1 の片面に薄膜トランジスタ、画素電極 3、走査線、

信号線 2 を形成し、その上にポリイミド膜を被覆し、ラビング処理して配向膜を形成する。また、上部ガラス基板 4 の片面にブラックマトリックス 5 で分離されたカラーフィルタ 6 を形成した後、透明電極 7 を配置し、更にその上にポリイミド膜を被覆し、ラビング処理して配向膜を形成する。つづいて、前記上部ガラス基板 4 の配向膜上にシール剤をスクリーン印刷等により枠状に印刷する。なお、この枠状シール剤の一部には液晶を注入するための切欠部が形成されている。一方、下部ガラス基板 1 の配向膜上に粒径が一定なアルミナ粉末やガラス繊維等のスペーサを分散させる。次いで、前記ガラス基板 1、4 をそれらの配向膜側に形成したシール剤及びスペーサが当接するように貼り合わせ、更に加熱してシール剤を硬化させることにより配向膜間にシール部 8 を形成する。しかる後、シール部 8 の切欠部から配向膜及びシール部 8 で囲繞された空間内に液晶 9 を注入し、シール部 8 の切欠部を封口し、更にガラス基板 1、4 の外側表面に偏光板 10a、10b を張付けて液晶

— 3 —

セルを製造する。

上述した液晶セルの製造に際しシール工程で用いられるシール剤は、従来より種々の組成のものが知られているが、次のような問題があった。即ち、シール時もしくは液晶の注入時に配向膜上にシール剤に基づく汚染が発生し、局部的な液晶の配向乱れを招く。シール剤中のイオン性不純物の液晶内への混入によりしきい値電圧の増加、リーク電流の増加を招く。

（発明が解決しようとする課題）

本発明は、上記従来の課題を解決するためになされたもので、シール部周辺の部材への汚染を防止した高信頼性の液晶セル用シール剤、並びに高信頼性で高性能の液晶セルを製造し得る方法を提供しようとするものである。

〔発明の構成〕

（課題を解決するための手段）

本願第 1 の発明は、エポキシ樹脂及びアミン系硬化剤を主成分とする液晶セル用シール剤において、前記アミン系硬化剤をそのアミノ基のモル

数が前記エポキシ樹脂のエポキシ基のモル数より大となるように配合したことを特徴とする液晶セル用シール剤である。

上記エポキシ樹脂は、特に制限されないが、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ポリグリコール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂を挙げることができ、これらエポキシ樹脂は単独でも複数の組合わせで使用してもよい。特に好ましいエポキシ樹脂を具体的に例示すると、シエル化学社製商品名のエピコート 834、エピコート 828、エピコート 836、エピコート 1001、エピコート 1004、チバガイギー社製商品名のアラダイト G Y 252、アラダイト G Y 250、アラダイト G Y 260、アラダイト G Y 280、アラダイト G Y 6071、アラダイト G Y 7071、ダウケミカルインターナショナル社製商品名のダウエポキシ樹脂 337、ダウエポキシ樹脂 661、ダウエポキシ樹脂 664、ダウエポキシ樹脂 887 等を挙げることがで

— 5 —

— 6 —

きる。これらは、単独もしくは複数の組合わせで  
使用することができる。

上記アミン系硬化剤は、特に制限されないが、  
芳香族アミンが好ましい。かかる芳香族アミンを  
具体的に例示すると、メタフェニレンジアミン、  
4,4'-メチレンジアニリン、ジアミノジフェニルス  
ルフホン、メタキシレンジアミン、パラキシレン  
ジアミン、イミダゾール、ベンジルジメチルアミ  
ン、トリジメチルアミノメチルフェノール、ジメ  
チルアミノメチルフェノール等を挙げることがで  
きる。これらは、単独もしくは複数の組合わせで  
使用することができる。

上記アミン系硬化剤をそのアミノ基のモル数が  
前記エポキシ樹脂のエポキシ基のモル数より大、  
つまりエポキシ基に対するアミノ基のモル数の比  
(アミノ基/エポキシ基)が1を超えるように配  
合した理由は、該(アミノ基/エポキシ基)を1  
以下にするとシール剤を用いて液晶セルを作製し  
た場合、シール剤に基づく配向膜の汚染発生を効  
率的に抑制できなくなるからである。アミン系硬

- 7 -

なお、この貼り合に先立ってシール剤が印刷さ  
れていない他方の基板の配向膜上に粒径が一定な  
アルミナ粉末、ガラス繊維、マイクロパール等のス  
ペーサを分散させてもよい。ひきつづき、加圧下  
で100～200℃、好ましくは150～180℃で30分  
間から2時間加熱処理して配向膜間にシール部を  
形成する。この時、加熱温度が100℃未満もしくは  
加熱時間が30分間未満の場合では硬化が不十分  
となり、シール部の機械的特性が低下する恐れが  
ある。一方、加熱温度が180℃を越えるとシール  
部が熱劣化する恐れがある。次いで、シール部の  
切欠部から配向膜及びシール部で囲繞された空間  
内に液晶を注入し、シール部の切欠部を封口し、  
更に基板の外側表面に偏光板を張付けて液晶セル  
を製造する。ここに用いる液晶としては、例えば  
ビフェニル型液晶、シッフ型液晶、エステル型液  
晶、シクロヘキサ型液晶、アゾキシ型液晶などの  
ネマチック型液晶を挙げることができる。これら  
の液晶は、単独或いは2種以上の組合わせで使用  
してもよい。

- 9 -

化剤の配合に際してのより好ましい(アミノ基/  
エポキシ基)は1.2～1.8の範囲である。この場  
合、(アミノ基/エポキシ基)が1.8を越えると、  
シール部の耐湿性が劣化する恐れがある。

本願第1の発明に係わる液晶セル用シール剤は、  
前記成分以外に必要な応じて粒径の揃った粉末シ  
リカ、ガラス繊維などのフィラー、増粘剤、カッ  
プリング剤等の添加物を配合することができる。  
これらの添加物は、エポキシ樹脂100重量部に対  
し、50重量部以下、好ましくは30重量部以下配  
合することが望ましい。

次に、本願第1の発明に係わる液晶セル用シ  
ール剤による液晶セルの製造方法を説明する。

まず、配向処理が施された配向膜を有する基板  
上に本願第1の発明に係わるシール剤をスクリー  
ン印刷等の方法により棒状に印刷する。この棒状  
シール剤の一部には、液晶を注入するための切欠  
部が形成されている。つづいて、同様に配向処理  
が施された配向膜を有する他方の基板を前記基板  
にそれらの配向膜が対向するように貼り合わせる。

- 8 -

本願第2の発明は、主剤と、異なる加熱条件で  
前記主剤を硬化させる第1、第2の硬化剤とを主  
成分とすることを特徴とする液晶セル用シール剤  
である。

上記主剤としては、例えばゴム系樹脂、アクリ  
ル系樹脂、エポキシ系樹脂、不飽和ポリエステル  
系樹脂、ウレタン系樹脂、フェノール系樹脂、シ  
リコン系樹脂、塩化ビニル系樹脂等を挙げること  
ができるが、接着性、機械的強度の観点からエ  
ポキシ系樹脂により主剤を形成することが望まし  
い。かかるエポキシ系樹脂は、特に制限されない  
が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェ  
ノールF型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック  
型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキ  
シ樹脂、ポリグリコール型エポキシ樹脂、脂環式  
エポキシ樹脂を挙げることができ、これらエポキ  
シ樹脂は単独でも複数の組合わせで使用してもよ  
い。特に好ましいエポキシ樹脂を具体的に例示す  
ると、シェル化学社製商品名のエビコート834、  
エビコート828、エビコート836、エビコート

- 10 -

1001、エピコート1004、チバガイギー社製商品名のアラダイトGY252、アラダイトGY250、アラダイトGY280、アラダイトGY280、アラダイトGY6071、アラダイトGY7071、ダウケミカルインターナショナル社製商品名のダウエポシキ樹脂337、ダウエポシキ樹脂661、ダウエポシキ樹脂664、ダウエポシキ樹脂667等を挙げることができる。これらは、単独もしくは複数の組合わせて使用することができる。

上記第1の硬化剤は、25℃から80℃未満の温度で前記主剤を硬化させ始めるものが望ましい。この硬化剤は、液体又は粉末の状態で使用される。かかる第1の硬化剤としては、例えばメタフェニレンジアミン、4,4'-メチレンジアニリン、ジアミノジフェニルスルホン、メタキシレンジアミン、パラキシレンジアミン、イミダゾール、ベンジルジメチルアミン、トリジメチルアミノメチルフェノール、ジメチルアミノメチルフェノール等を挙げることができる。これらは、単独もしくは複数の組合わせて使用することができる。

— 1 1 —

水ドデシルコハク酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルナジック酸、無水ピロメリット酸、無水クロレンジック酸などの酸無水物；1,6-ヘキシルジカルボン酸、1,7-ヘプチルジカルボン酸、1,8-オクチルジカルボン酸、1,9-ノニルジカルボン酸、1,10-デシルジカルボン酸、1,12-ドデシルジカルボン酸、1,14-テトラデシルジカルボン酸などの直鎖二塩基カルボン酸等を挙げることができる。また、第2の硬化剤としては前記第1の硬化剤で使用した芳香族アミンをゼラチン、セルロース系高分子もしくは電界高分子からなるマイクロカプセル内に封入したものも同様に使用できる。

上記第1の硬化剤の配合割合は、主剤100重量部に対して0.1～40重量部、第2の硬化剤の配合割合は主剤100重量部に対して0.1～40重量部とすることが望ましい。この理由は、これら硬化剤の配合量を0.1重量部未満にすると硬化が十分に進行せず、かといってそれらの配合量が40重量部を越えると耐湿性が低下する恐れがあるからであ

— 1 3 —

上記第2の硬化剤は、80～180℃の温度範囲で前記主剤を硬化させ始めるものが望ましい。かかる第2の硬化剤としては、例えばジシアンジアミド、2,6-キシレニル-ビグランドなどのシアンジアミド誘導体； $\text{BF}_3$ ・モノエチルアミンコンプレックス、 $\text{BF}_3$ ・トリエチルアミンコンプレックス、 $\text{BF}_3$ ・ピペリジンコンプレックス、 $\text{BF}_3$ ・アニリンコンプレックス、 $\text{BF}_3$ ・p-トルイジンコンプレックス、 $\text{BF}_3$ ・N-メチルアニリンコンプレックス、 $\text{BF}_3$ ・N-エチルアニリンコンプレックス、 $\text{BF}_3$ ・2,4-ジメチルアニリンコンプレックス、 $\text{BF}_3$ ・ベンジルアミンコンプレックス、 $\text{BF}_3$ ・N,N-ジメチルアニリンコンプレックス、 $\text{BF}_3$ ・トリエタノールアミンコンプレックスなどの $\text{BF}_3$ コンプレックス；アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどのジヒドラジド類；テトラメチルグアニジン、ブチルグアニジン、ベンチルグアニジン、ヘキシルグアニジンなどのグアニジン類；無水フタル酸、無水マレイン酸、無

— 1 2 —

る。

本願第2の発明に係わる液晶セル用シール剤は、前記成分以外に必要なに応じて粒径の揃った粉末シリカ、ガラス繊維などのフィラー、増粘剤、カップリング剤等の添加物を配合することができる。これらの添加物は、主剤100重量部に対し、50重量部以下、好ましくは30重量部以下配合することが望ましい。

更に、本願第3の発明は二枚の基板及びこれら基板間に設けられたシール部によって囲繞された空間内に液晶を充填した構造の液晶セルの製造において、

主剤及び異なる加熱条件で該主剤を硬化させる第1、第2の硬化剤を主成分とするシール剤を前記二枚の基板間に配する工程と、

前記第1の硬化剤により前記二枚の基板間に配されたシール剤を硬化せしめる工程と、

前記第2の硬化剤により前記部分硬化がなされたシール剤を完全に硬化せしめて前記二枚の基板間に所定厚さのシール部を形成する工程と、

— 1 4 —



前記二枚の基板及びこれら基板間に設けられたシール部によって囲繞された空間内に液晶を注入した後、封止する工程と、  
を具備したことを特徴とする液晶セルの製造方法である。

上記主剤、第1の硬化剤及び第2の硬化剤は、  
夫々本願第2の発明で説明したものが使用される。

次に、本願第3の発明である液晶セルの製造方法を詳細に説明する。

まず、第1の硬化剤（25℃から80℃未満の温度で前記主剤を硬化させ始める硬化剤）を除く他のシール剤成分、つまり主剤及び第2の硬化剤（80～180℃の温度範囲で前記主剤を硬化させ始める硬化剤）、更に必要に応じてフィラー、増粘剤、カップリング剤及び溶剤を添加して混練ロールなどにより充分に混合分散する。つづいて、前記シール素材に第1の硬化剤を所定量添加、好ましくは使用直前に添加し、スパチュラ等で充分に混合、溶解してシール剤を調製する。こうして調製されたシール剤は、室温で徐々に硬化する。但し、か

— 15 —

化される。つまり、加熱によるシール剤の粘度低下を生じる前に部分的な硬化反応が進行して溶融流れ、配向膜上へのしみ出しが防止される。更に、加圧を続行しながら前記電気炉内の温度を80～200℃、好ましくは150～180℃まで昇温し、30分間から2時間加熱処理してシール剤中の高温硬化作用を有する第2の硬化剤により主剤を充分に硬化させ、配向膜間にシール部を形成する。この時、加熱温度が80℃未満もしくは加熱時間が30分間未満の場合では第2の硬化剤の硬化が不十分となり、シール部の機械的特性が低下する恐れがある。一方、加熱温度が180℃を越えるとシール部が熱劣化する恐れがある。しかる後、シール部の切欠部から配向膜及びシール部で囲繞された空間内に液晶を注入し、シール部の切欠部を封口し、更に基板の外側表面に偏光板を張付けて液晶セルを製造する。ここに用いる液晶としては、前述したものと同様なネマチック型液晶を挙げることができる。

— 17 —

かるシール剤の室温での硬化時間（使用可能時間）は、成分の種類及び組成比率により異なるが、6～36時間と広い時間幅での硬化時間の調節が可能であるため、印刷機や液晶セルの組立て装置に合せてその使用可能時間を決定すればよい。

次いで、配向処理が施された配向膜を有する基板上に前記シール剤をスクリーン印刷等の方法により棒状に印刷する。この棒状シール剤の一部には、液晶を注入するための切欠部が形成されている。つづいて、同様に配向処理が施された配向膜を有する他方の基板を前記基板にそれらの配向膜が対向するように貼り合わせる。なお、この貼り合わせに先立ってシール剤が印刷されていない他方の基板の配向膜上に粒径が一定なアルミナ粉末、ガラス繊維、マイクロバル等のスペーサを分散させてもよい。ひきつづき、前記基板を加圧した状態にて電気炉等に設置し、室温又は室温より高く80℃未満の温度まで昇温して30～60分間加熱する。この時、シール剤はその中に添加された低温硬化作用を有する第1の硬化剤により主剤が僅かに硬

— 16 —

#### （作用）

本願第1の発明の液晶セル用シール剤は、アミン系硬化剤をそのアミノ基のモル数がエポキシ樹脂のエポキシ基のモル数より大、つまりエポキシ基に対するアミノ基のモル数の比（アミノ基／エポキシ基）が1を越えるように配合した組成であるため、該シール剤を配向膜を有する基板間に介在させ、加熱硬化させることによって機械的強度、耐湿性及び耐熱性に優れ、配向膜への汚染発生を効果的に抑制し得るシール部を形成できる。

本願第2の発明の液晶セル用シール剤は、主剤と、異なる加熱条件で前記主剤を硬化させる第1、第2の硬化剤とを主成分とするため、該シール剤を配向膜を有する基板間に介在させ、加圧しながら低温加熱することによって、低温硬化作用を有する第1の硬化剤により主剤を僅かに硬化し、加熱によるシール剤の粘度低下を生じる前に部分的な硬化反応が進行して溶融流れ、配向膜上へのしみ出しを防止できる。つづいて、加圧を続行しながら高温加熱を施すことによって高温硬化作用を有す

— 18 —

る第2の硬化剤により主剤を充分に硬化させる。  
 こうした第1、第2の硬化剤による主剤の二段硬化反応により主剤中の未硬化物の残留を防止でき、かつ加熱によるシール剤（シール部）の厚さ変動を抑制できる。従って、シール剤のセル内へのしみ出しを抑制でき、かつシール剤中の成分が液晶に溶出するのを抑制でき、更に設計通りのセルギャップを得ることが可能で機械的強度、耐湿製に優れたシール部を形成できる。

本願第3の発明によれば、主剤と、異なる加熱条件で前記主剤を硬化させる第1、第2の硬化剤とを主成分とするシール剤を用いることによって、基板上の配向膜の配向乱れ、シール剤中のイオン性不純物の液晶内への混入を解消し、かつ配向膜間のシール効果の高いシール部を形成でき、ひいてはしきい値電圧の増加、リーク電流の増加のない高信頼性で高性能の液晶セルを高歩留りで製造できる。

#### （発明の実施例）

以下、本発明の実施例を前述した第1図を参

— 19 —

照して詳細に説明する。  
 実施例1～16  
 まず、一辺が50mmの下部ガラス基板1の片面に薄膜トランジスタ、画素電極3、走査線、信号線2を形成し、その上にポリイミド溶液（東レ社製商品名：810）を一辺が49mmの正方形となるようにスクリーン印刷し、150℃で1時間加熱乾燥した後、ポリイミド膜表面をラビング処理して配向膜を形成した。また、一辺が50mmの上部ガラス基板4の片面にブラックマトリックス5で分離されたカラーフィルタ6を形成し、ITOからなる透明電極7を被覆し、更にその上にポリイミド溶液（東レ社製商品名：810）を一辺が49mmの正方形となるようにスクリーン印刷し、150℃で1時間加熱乾燥した後、ポリイミド膜表面をラビング処理して配向膜を形成した。

次いで、前記上部ガラス基板4の配向膜上に下記第1表に示す組成の16種のシール剤を夫々コーナ部に液晶注入口となる幅5mmの穴が開孔された一辺が48mm、幅1.5mmの正方形の枠状にスクリー

— 20 —

ン印刷した後、90℃、80分間の加熱、乾燥した。  
 一方、下部ガラス基板1の配向膜上に直径7mmのガラス繊維（スペーサ）を分散させた。  
 次いで、前記ガラス基板1、4をそれらの配向膜側に形成した枠状シール剤及びスペーサが当接するように貼り合わせた後、通常の液晶セル用封着治具を用いてガラス基板1、4間に20kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加えながら150℃、1時間の加熱を行なって枠状シール剤を硬化させることにより配向膜間にシール部8を形成した。つづいて、ネマチック型の液晶9をシール部8の穴から配向膜及びシール部8で圍繞された空間内に注入し、シール部8の穴をUV硬化型接着剤で封口し、更にガラス基板1、4の外側表面に偏光板10a、10bを張付けて16種のカラー液晶セルを製造した（第1図図示）。

しかして、本実施例1～16のカラー液晶セルについて温度100℃の環境下で100時間放置し、放置後のリーク電流の増加、しきい値電圧（V<sub>th</sub>）の増加及び配向乱れの有無を測定した。また、各

— 21 —

液晶セルについて温度80℃、湿度95%の環境下で100時間放置し、放置後のリーク電流の増加、しきい値電圧（V<sub>th</sub>）の増加及び配向乱れの有無を測定した。これらの結果を下記第2表に示した。

— 22 —

		第 1 実施例																(単位：重量部)	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
エポキシ樹脂	エポコート828(シエル化学社製商品名)	80	80	80	50	50	50	50	50	40	40	40	40	40	40	40	40		
	エポコート1001(同上)	10	10	10	50	50	50	50	50	40	40	40	40	40	40	40	40		
	エポコート1004(同上)	10	10	10	—	—	—	—	—	20	20	20	20	20	20	20	20		
	メタフェニレンジアミン	60	—	—	60	—	—	30	30	50	—	—	—	—	25	—	—		
芳香族アミン	4,4'-メチレンジアニリン	—	110	—	—	110	—	60	—	—	95	—	—	—	50	—	50		
	ジメチルジエタノール	—	—	140	—	—	140	—	70	—	—	120	—	—	—	—	60		
	メタキシレンジアミン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—	—	30	—		
	パラキシレンジアミン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—	30	—		
エポキシ樹脂のエポキシ基のモル数に対する芳香族アミンのアミノ基のモル数の比(アミノ基/エポキシ基)		1.2	1.2	1.2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
	微粉末シリカ	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25		
	シランカップリング剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
	メチルカルビトール	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		

第 2 表

	耐熱テスト			耐湿テスト		
	リーク 電 流	V <sub>th</sub>	配 向 乱 れ	リーク 電 流	V <sub>th</sub>	配 向 乱 れ
実施例 1	増加せず	増加せず	無	増加せず	増加せず	無
2	/	/	/	/	/	/
3	/	/	/	/	/	/
4	/	/	/	/	/	/
5	/	/	/	/	/	/
6	/	/	/	/	/	/
7	/	/	/	/	/	/
8	/	/	/	/	/	/
9	/	/	/	/	/	/
10	/	/	/	/	/	/
11	/	/	/	/	/	/
12	/	/	/	/	/	/
13	/	/	/	/	/	/
14	/	/	/	/	/	/
15	/	/	/	/	/	/
16	/	/	/	/	/	/

上記第2表から明らかなように芳香族アミンをそのアミノ基のモル数がエポキシ樹脂のエポキシ基のモル数より大、つまりエポキシ基に対するアミノ基のモル数の比（アミノ基／エポキシ基）が1を越えるように配合した液晶セル用シール剤を用いて製造された液晶セル（実施例1～16）は耐熱環境下及び耐湿環境下においても優れた特性を有することがわかる。

これに対し、エポキシ基に対するアミノ基のモル数の比（アミノ基／エポキシ基） $V_{th}$ を1以下とした組成のシール剤を用いた以外、実施例1と同様な方法で製造した液晶セル（比較例1）について、同様な耐熱テスト、耐湿テストを行なった。その結果、耐湿テストではリーク電流、しきい値電圧（ $V_{th}$ ）がいずれも増加し、多数の配向乱れが確認された。

また、硬化剤として芳香族アミンに代えて酸無水物である無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸を使用した以外、実施例1と同様な組成のシール剤を用い、同様な

— 25 —

基板4の片面にブラックマトリックス5で分離されたカラーフィルタ6を形成し、ITOからなる透明電極7を被覆し、更にその上にポリイミド溶液（東レ社製商品名：810）を一辺が49mmの正方形となるようにスクリーン印刷し、150℃で1時間加熱乾燥した後、ポリイミド膜表面をラビング処理して配向膜を形成した。

次いで、前記上部ガラス基板4の配向膜上に予め調製した下記第3表に示す組成の16種のシール剤を夫々コーナ部に液晶注入口となる幅5mmの穴が開孔された一辺が48mm、幅1.5mmの正方形の枠状にスクリーン印刷した後、90℃、80分間の加熱、乾燥した。一方、下部ガラス基板1の配向膜上に直径7mmのガラス繊維（スベサ）を分散させた。

次いで、前記ガラス基板1、4をそれらの配向膜側に形成した枠状シール剤及びスベサが当接するように貼り合わせた後、通常の液晶セル用封着治具を用いてガラス板1、4間に20Kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加えながら下記第3表に示す条件で第1段熱処理を行なって枠状シール剤中の主剤を僅かに硬

— 27 —

方法で製造した液晶セル（比較例2～4）について、同様な耐熱テスト、耐湿テストを行なった。その結果、耐熱テストでは配向乱れが生じ、かつ耐湿テストではリーク電流、しきい値電圧（ $V_{th}$ ）がいずれも増加し、多数の配向乱れが確認された。実施例17～32

まず、主剤、第2の硬化剤及び添加剤を下記第3表に示す割合で混合し、混練ロールにより充分に混合分散させた。つづいて、この混合物に液状の第1の硬化剤を同第3表に示す割合で添加し、スバラチュラで混合、溶解して16種の液晶セル用シール剤を調製した。こうして調製された各シール剤は、室温での硬化時間が8～36時間であった。

次いで、一辺が50mmの下部ガラス基板1の片面に薄膜トランジスタ、画素電極3、走査線、信号線2を形成し、その上にポリイミド溶液（東レ社製商品名：810）を一辺が49mmの正方形となるようにスクリーン印刷し、150℃で1時間加熱乾燥した後、ポリイミド膜表面をラビング処理して配向膜を形成した。また、一辺が50mmの上部ガラス

— 26 —

化させ、更に同第3表に示す条件で第2段熱処理を行なうことにより配向膜間にシール部8を形成した。つづいて、ネマチック型の液晶9をシール部8の穴から配向膜及びシール部8で囲繞された空間内に注入し、シール部8の穴をUV硬化型接着剤で封口し、更にガラス基板1、4の外側表面に偏向板10a、10bを張付けて16種のカラー液晶セルを製造した（第1図図示）。

比較例5～20

主剤、第1硬化剤及び添加剤を下記第5表に示す割合で配合、混合した16種の液晶セル用シール剤を用いた以外、実施例17と同様な方法によりカラー液晶セルを製造した。但し、ガラス板間の枠状シール剤は140℃、1時間の条件にて1回の熱処理で硬化させた。

比較例21～26

主剤、第2硬化剤及び添加剤を下記第7表に示す割合で配合、混合した6種の液晶セル用シール剤を用いた以外、実施例17と同様な方法によりカラー液晶セルを製造した。但し、シール剤は

— 28 —

180℃、1時間の条件にて1回の熱処理で硬化させた。

しかして、本実施例17～32、比較例5～26のカラー液晶セルについて温度100℃の環境下で100時間放置し、放置後のリーク電流の増加、しきい値電圧 ( $V_{th}$ ) の増加及び配向乱れの増加を測定した。また、各液晶セルについて温度80℃、湿度95%の環境下で100時間放置し、放置後のリーク電流の増加、しきい値電圧 ( $V_{th}$ ) の増加及び配向乱れの増加を測定した。更に、各液晶セルにおけるセルギャップ及びシール部からのシール剤のしみ出し長さをシール部に沿って見られる配向乱れ領域のシール部縁からの幅として測定した。これら実施例17～32の結果を下記第4表、比較例5～20の結果を下記第6表に、比較例21～26の結果を下記第8表に夫々に示した。

第 3 表 (各成分の配合単位は重量部)

	例															
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
主 剤	クレゾールノボラック型 エポキシ樹脂	100	100	50	50	50	50	50	40	40	40	40	40	40	40	40
	ビスフェノールF型 エポキシ樹脂	—	—	—	50	50	50	50	40	40	40	40	40	40	40	40
	グリシジルアミン樹脂	—	—	—	—	—	—	—	20	20	20	20	20	20	20	20
	メタフェレンジアミン	8	—	—	8	—	4	4	8	—	—	—	—	4	—	—
	4,4'-メチレンジアニリン	—	8	—	—	8	4	—	—	8	—	—	—	4	—	4
第 1 の 硬 化 剤	ジアミノジフェニルスルホン	—	—	8	—	—	8	4	—	—	8	—	—	—	—	—
	メタキシレンジアミン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	—	—	—	—
	パラキシレンジアミン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	—	—	—
	イミダゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	4
	第2の硬化剤 (ヒドラジド)	10	20	20	10	20	20	20	10	20	20	10	20	20	20	10
添 加 剤	炭粉未シリカ	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	シランカップリング剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	メチルカルビトール	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	第1段熱処理の 温度 (℃)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
加 熱 条 件	第1段熱処理の 時間 (分)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	第2段熱処理の 温度 (℃)	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
	第2段熱処理の 時間 (分)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

第 4 表

	耐熱テスト			耐湿テスト			セルギャップ (組 値 ; 6.5 $\mu$ m $\pm$ 0.5 $\mu$ m)	シール剤の 滲み込み長さ ( $\mu$ m)
	リーク 電 流	Vth	配向乱 れ巾	リーク 電 流	Vth	配向乱 れ巾		
実施例 17	増加せず	増加せず	増加せず	増加せず	増加せず	増加せず	6.1 ~ 6.9	100
18	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
19	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
20	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
21	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
22	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
23	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
24	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
25	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
26	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
27	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
28	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
29	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
30	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
31	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
32	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃



第 5 表  
(単位：重量部)

(単位:重量部)

比 較 例

	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
クレゾールノボラック型 エポキシ樹脂	100	100	100	50	50	50	50	50	40	40	40	40	40	40	40	40
ビスフェノールF型 エポキシ樹脂	—	—	—	50	50	50	50	50	40	40	40	40	40	40	40	40
グリシジルアミン樹脂	—	—	—	—	—	—	—	—	20	20	20	20	20	20	20	20
メタフェニレンジアミン	30	—	—	30	—	—	15	15	30	—	—	—	—	15	—	—
4,4'-メチレンジアニリン	—	30	—	—	30	—	15	—	—	30	—	—	—	15	—	15
ジメチルジフェニルスルホン	—	—	30	—	—	30	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—
メタキシレンジアミン	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	30	—	—	—	—
パラキシレンジアミン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—
イミダゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	15

添 加 せ ず

第 2 の硬化剤  
(ヒドラジド)

	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
微粉末シリカ	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
シランカップリング剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
メチルカルビトール	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

添 加 剤

第 6 表

	耐熱テスト			耐湿テスト			セルギャップ 狙値： $6.5\mu\text{m} \pm 0.5\mu\text{m}$	シール剤 のしみ込 み長さ ( $\mu\text{m}$ )
	リーク 電 流	$V_{th}$	配向乱 れ巾	リーク 電 流	$V_{th}$	配向乱 れ巾		
比較例 5	増加せず	増加せず	増加せず	増加せず	増加せず	増加せず	$9.5\mu\text{m} \pm 0.6\mu\text{m}$	100
6	・	・	・	・	・	・	・	・
7	・	・	・	・	・	・	・	・
8	・	・	・	・	・	・	・	・
9	・	・	・	・	・	・	・	・
10	・	・	・	・	・	・	・	・
11	・	・	・	・	・	・	・	・
12	・	・	・	・	・	・	・	・
13	・	・	・	・	・	・	・	・
14	・	・	・	・	・	・	・	・
15	・	・	・	・	・	・	・	・
16	・	・	・	・	・	・	・	・
17	・	・	・	・	・	・	・	・
18	・	・	・	・	・	・	・	・
19	・	・	・	・	・	・	・	・
20	・	・	・	・	・	・	・	・

第 7 表

(単位:重量部)

		比較例					
		21	22	23	24	25	26
主 剤	クレゾールノボラック型 エポキシ樹脂	100	100	50	50	40	40
	ビスフェノールF型 エポキシ樹脂	—	—	50	50	40	40
	グリシジルアミン樹脂	—	—	—	—	20	20
	第2の硬化剤 (ヒドランド)	10	20	10	20	10	20
添 加 剤	炭粉末シリカ	25	25	25	25	25	25
	シランカップリング剤	3	3	3	3	3	3
	メチルカルビトール	5	5	5	5	5	5

— 34 —

第 8 表

	耐熱テスト			耐湿テスト			セルギャップ (組値: $6.5\mu m \pm 0.5\mu m$ )	シール剤の * しみ込み長さ ( $\mu m$ )
	リーク 電 流	Vth	配向乱 れ巾	リーク 電 流	Vth	配向乱 れ巾		
比較例 21	50% 増 加	15% 増 加	2 倍 増 加	70% 増 加	30% 増 加	2.5 倍 増 加	6.1~6.9	1000
22	"	"	"	"	"	"	"	"
23	"	"	"	"	"	"	"	"
24	"	"	"	"	"	"	"	"
25	"	"	"	"	"	"	"	"
26	"	"	"	"	"	"	"	"

— 35 —

上記第4表、第6表及び第8表から明らかな如く主剤に第1、第2の硬化剤を配合した液晶セル用シール剤を用いて製造された液晶セル（実施例17～32）は耐熱環境下及び耐湿環境下においても優れた特性を有することがわかる。しかも、セルギャップも狙値である $6.5\text{ }\mu\text{m} \pm 0.5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあり、かつシール剤のしみ出し長さも $100\text{ }\mu\text{m}$ と液晶への悪影響のない範囲内に止どめることができることがわかる。これに対し、主剤に第1の硬化剤のみを配合（添加剤は同様に配合）した液晶セル用シール剤を用いて製造された液晶セル（実施例5～20）は耐熱環境下及び耐湿環境下においても優れた特性を有し、かつシール剤のしみ込み長さも液晶への悪影響のない範囲内に止どめることができるものの、セルギャップが狙値である $6.5\text{ }\mu\text{m} \pm 0.5\text{ }\mu\text{m}$ より著しく厚くなることわかる。また、主剤に第2の硬化剤のみを配合（添加剤は同様に配合）した液晶セル用シール剤を用いて製造された液晶セル（実施例21～26）はセルギャップが狙値である

— 36 —

$6.5\text{ }\mu\text{m} \pm 0.5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内になるものの、耐熱テスト及び耐湿テストでリーク電流、しきい値電圧が増加し、かつシール剤のしみ込み長さが長くなって多数の配向乱れが生じることがわかる。

一方、主剤に第2の硬化剤のみを配合（添加剤は同様に配合）した液晶セル用シール剤を用いて製造された比較例21の液晶セル及び主剤に第1、第2の硬化剤を配合した液晶セル用シール剤を用いて製造された実施例17の液晶セルについて、シール部の一部を顕微鏡写真により撮影した。その結果、写真を模式的に示した第2図、第3図の模式図を得た。この第2図から明らかなように、比較例21の液晶セルでは熱処理により正常に硬化されたシール部11の内部側に未硬化シール剤のしみ出し部分12が存在することが観察された。これに対し、実施例17の液晶セルでは第3図に示すように第1段、第2段の熱処理加熱により正常に硬化されたシール部11のみしか観察されず、内部側への未硬化シール剤のしみ出しは皆無であった。なお、第2図に対応する顕微鏡写真（写真1）

— 37 —

及び第3図に対応する顕微鏡写真（写真2）を夫々参考資料として提出します。

#### 〔発明の効果〕

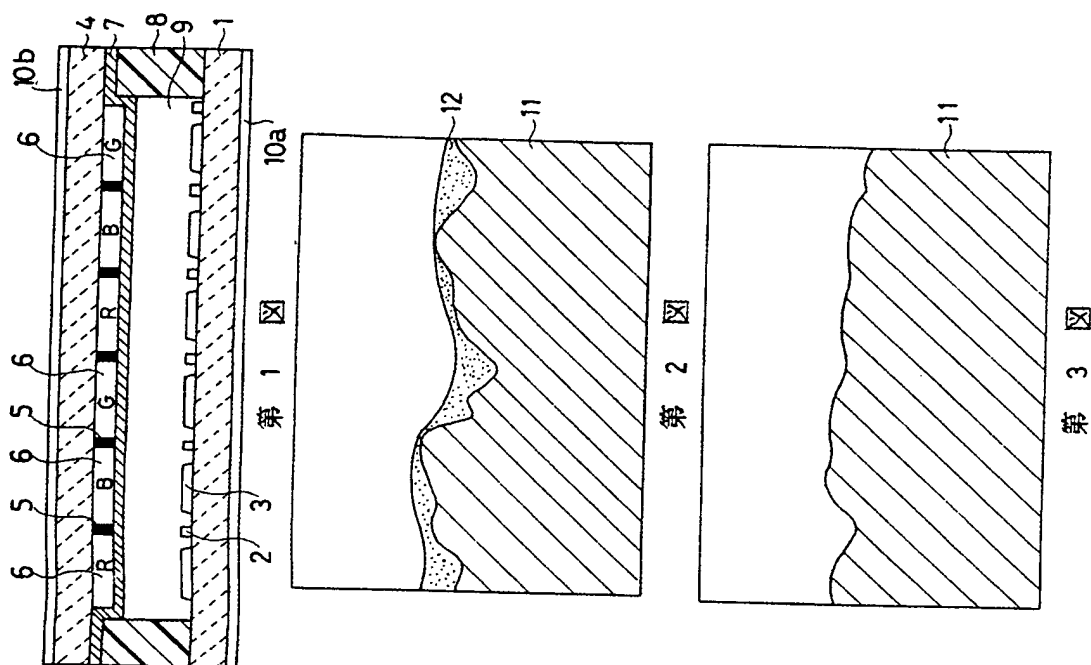
以上詳述した如く、本発明によればシール部周辺の部材への汚染を防止し得る高信頼性の液晶セル用シール剤、並びに耐熱環境下及び耐湿環境下でのリーク電流、しきい値電圧の増加がなく、かつ配向乱れがなく、更に所定のセルギャップを有する高信頼性、高性能の液晶セルを製造し得る方法を提供できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は一般的のカラー液晶セルを示す断面図、第2図は比較例21の液晶セルにおけるシール部の一部を撮影した顕微鏡写真の模式図、第3図は実施例17の液晶セルにおけるシール部の一部を撮影した顕微鏡写真の模式図である。

1…下部ガラス基板、3…画素電極、4…上部ガラス基板、6…カラーフィルタ、7…透明電極、8…シール部、9…液晶、11…硬化したシール部、12…未硬化シール剤のしみ出し部分。

— 38 —



第1頁の続き

⑫発明者	宮村	雅隆	神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
⑫発明者	岡本	正義	神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
⑫発明者	武内	文雄	兵庫県姫路市余部区上余部50番地 株式会社東芝姫路工場内
⑫発明者	山田	久雄	兵庫県姫路市余部区上余部50番地 株式会社東芝姫路工場内
⑫発明者	酒井	啓次	兵庫県姫路市余部区上余部50番地 株式会社東芝姫路工場内
⑫発明者	相川	哲男	兵庫県姫路市余部区上余部50番地 株式会社東芝姫路工場内
⑫発明者	昆	隆夫	兵庫県姫路市余部区上余部50番地 株式会社東芝姫路工場内
⑫発明者	田中	康晴	神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内
⑫発明者	関川	一枝	神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

